

THERMOSETTING COMPOSITION

Patent Number: JP1096208
Publication date: 1989-04-14
Inventor(s): SASAGAWA KATSUYOSHI; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP1096208
Application Number: JP19870253809 19871009
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/67; C08G18/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the titled composition capable of giving polyurethane resins outstanding in heat resistance, transparency and low hygroscopicity, comprising a polyisocyanate compound, polythiol compound and a third compound having specific group.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) a polyisocyanate compound having in one molecule at least two isocyanate groups (e.g., hexamethylene diisocyanate, tolylene diisocyanate), (B) a polythiol compound having in one molecule at least two mercapto groups [e.g., bis(2- mercaptoethyl) ether], and (C) a third compound having in one molecule at least (i) either hydroxyl group or mercapto group and (ii) either (meth)acrylic group or styryl group (e.g. hydroxyethyl acrylate).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A)

平1-96208

⑯Int.Cl.⁴

C 08 G 18/67
18/38

識別記号

N F A
N D Q

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑮公開 平成1年(1989)4月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯発明の名称 热硬化性組成物

⑰特 願 昭62-253809

⑰出 願 昭62(1987)10月9日

⑯発明者 笹川 勝好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510

⑯発明者 金村 芳信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑯発明者 今井 雅夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

⑰出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑯代理人 弁理士 若林 忠

明 細 書

1.発明の名称

熱硬化性組成物

2.特許請求の範囲

(i) 1分子中に少くとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と (ii) 1分子中に少くと2個のメルカブト基を有するポリチオール化合物と (iii) 1分子中に少くとも水酸基またはメルカブト基のいずれかの官能基とアクリル基、メタクリル基またはスチリル基のいずれかの官能基を具備する化合物とからなる熱硬化性組成物。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性、透明性、低吸湿性に優れた樹脂を与える熱硬化性組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、ウレタン樹脂は、弾力性に富み、耐摩耗性、抗張力、引裂き抵抗が高く、酸素やオゾンに強いなどの長所を有することから、フォーム類、

塗料、接着剤などに広く用いられているが、近年、エラストマーの型で自動車のバンパーや機械部品としても実用されている。また、ウレタン樹脂は本質的には透明性を有しているが、ポリメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂と較べ、熱変形温度が低いため、耐熱性が要求される車輌の窓、照明カバーなどの採光部品や眼鏡レンズ、カメラレンズ、光ディスク基板、液晶セルなどの光学部品に使用できない。

(発明が解決しようとする問題点)

このような状況に鑑み、本発明者らは透明性を維持し、かつ耐熱性の高いポリウレタン樹脂を得るため、篠意研究を行った。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは架構構造を有する合硫ウレタン樹脂が低吸湿性であることに着目し、これらを光学部品または採光部品の用途に用いるため研究を行っているが、いずれの合硫ウレタン樹脂も熱変形温度が低く、耐熱性を要求される車輌の窓、光ディスク基板、液晶セルなどの部品に使用できな

いのが現状である。そこで架橋度を高めることにより熱変形温度を高めることを試みているが、熱変形温度の改善にともない樹脂が脆くなるという相反する結果となり、本目的を達するに至っていない。そこで、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物にメチルメタクリレート、ステレン、エチレングリコールジメタクリレートなどのオレフィン性重合基を有するモノマー類を加えて云わゆるポリマー-アロイ樹脂を試みたが、熱変形温度はほとんど改善できぬばかりか、透明性を喪失するものが多い。ところが、驚くべきことには、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物にポリイソシアネートと反応し得る官能基とオレフィン性重合基を具備する化合物を加えて重合させることにより、樹脂の脆さの発現を起さずに、熱変形温度を飛躍的に改善することが可能なことを見出しつつ、本発明に至った。

本発明の含硫ポリウレタン結合とポリオレフィン結合を同時に有し、かつ両者が化学的に結合した樹脂が含硫ポリウレタン結合のみを有した樹脂

と較べて熱変形温度が飛躍的に高くなる理由は必ずしも明らかでないが、含硫ポリウレタン結合とポリオレフィン結合が立体的に投射現象を起し、この結果、熱変形温度を高めることに役立っているものと推定される。

すなわち、本発明は (i) 1分子中に少くとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と (ii) 1分子中に少くとも2個のメルカブト基を有するポリチオール化合物と (iii) 1分子中に少くとも水酸基またはメルカブト基のいずれかの官能基とアクリル基、メタクリル基またはスチリル基のいずれかの官能基を具備する化合物とからなる熱硬化性組成物が耐熱性、透明性、低吸湿性を有した樹脂を提供しうるものであり、耐熱性の要求される光学部品や探光部品の材料として有用なものである。

本発明に用いる1分子中に少くとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキ

シルメタンジイソシアネート、ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ビシクロヘプタントリイソシアネートおよびリジンイソシアネート- β -イソシアネートエチルエステルなどの脂肪族または脂環族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネートおよびトリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族に直接イソシアネート基が結合したポリイソシアネート、キシリソジイソシアネート、メチレントリイソシアネートおよびビス(α , α' -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンなどの芳香族にイソシアネートメチルまたはイソシアネートメチレン基の状態で結合したポリイソシアネートなどが挙げられる。これらの化合物の中で、含硫ウレタン樹脂として耐候性、特に経時に黄色に着色する傾向の小さい脂肪族または脂環族ポリイソシアネートおよび芳香族にイソシアネートメチレンまたはイソ

シアネートメチレン基の状態で結合したポリイソシアネートが好ましい。

また、1分子中に少くとも2個のメルカブト基を有するポリチオール化合物としては、ビス(2-メルカブトエチル)エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、ビス(2-メルカブトエチル)スルフィド、エチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(2-メルカブトアセテート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカブトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカブトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカブトプロピオネート)、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)、ジベン

タエリスリトルヘキサキス(2-メルカブトアセテート)、ジベンタエリスリトルヘキサキス(3-メルカブトプロピオネート)、1,2-ジメルカブトベンゼン、4-メチル-1,2-ジメルカブトベンゼン、3,6-ジクロロ-1,2-ジメルカブトベンゼン、3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメルカブトベンゼン、キシリレンジチオール、1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

また1分子中に少くとも水酸基またはメルカブト基のいずれかの官能基とアルリル基、メタクリル基またはスチリル基のいずれかの官能基を具備する化合物としてはエポキシ基またはチイラン基をアクリル酸またはメタクリル酸で開環させた化合物類、たとえばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、フェニルグリシジルエーテルのアクリル酸またはメタクリル酸開環物、〔すなわち、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート〕2,4-ジプロモフェニルグリシジルエーテルの

合物またはモルフォリン、ジメチルアミノベンゼンなどの重合触媒を0.01~1.0重量%加え、またアクリル基、メタクリル基、スチリル基の重合反応を促進するために過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどのパーオキサイドを0.01~3.0重量%加えてよい。

また、本発明の熱硬化性組成物を注型重合などにより重合する際成型物が鉄型より容易に離型するように、鉄型表面を予めワックス、シリコンまたはフッ素系の外部離型剤で処理しておくか、あるいは本発明の熱硬化性組成物に予め、シリコン系またはフッ素系のノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩またはカチオン界面活性剤、または酸性堿酸エステルなどのアニオン界面活性剤を内部添加型の離型剤として加えておくことが望ましく、その添加量は混合物全体の10~5000ppmが望ましい。

さらに、本発明の熱硬化性組成物を重合して得られる樹脂の耐候性を改良するため、紫外線吸収

アクリル酸またはメタクリル酸開環物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸またはメタクリル酸開環物やヒドロキシメチルスチレン、メルカブトメチルスチレンなどが挙げられる。

本発明の熱硬化性組成物では、(i) 1分子中に少くとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(ii) 1分子中に少くとも2個のメルカブト基を有するポリチオール化合物と、(iii) 1分子中に少くとも水酸基またはメルカブト基のいずれかの官能基とアクリル基、メタクリル基またはスチリル基のいずれかの官能基を具備する化合物とを組合せて用いるが、その際、-SH基と-OH基の官能基の合量に対し、モル比率でNCO基が0.5~3.0の範囲、好ましくは0.5~1.5の範囲となるように使用する。

また、本発明の熱硬化性組成物を重合せしめるためにポリイソシアネートとポリチオールのウレタン化重合反応を促進するためにジプチルチングラウレートやジメチルチンクロライドなどスズ化

剤、酸化防止剤、着色防止剤、ケイ光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてよい。

本発明の熱硬化性組成物を用いて、車輌の窓などに用いる透明板や眼鏡レンズなどのような特殊な型の樹脂成型物を得るには以下のように行う例が挙げられる。

すなわち、本発明における3成分の混合物または予め予偏重合を行った混合物に必要に応じて重合触媒、内部添加型離型剤、紫外線吸収剤を加えて均一液にしたのち、この液をエチレン-酢ビコポリマーやポリ塩化ビニルをスペーサーに用いたガラス製または金属製の鉄型の中に注入したのち、加熱重合炉の中に入れ、加熱重合を行ったのち、冷却して、所望の成型物を得ることができる。この注型重合の所要時間は使用する化合物の種類と加熱温度により異なるが通常30~120℃、3~48時間である。

〔効果〕

本発明のポリイソシアネート、ポリチオールおよび水酸基またはメルカブト基を有するオレフィ

ン化合物からなる熱硬化性組成物を重合して得られる樹脂は単にポリイソシアネートとポリチオールから得られる樹脂と較べ、飛躍的に熱変形温度が向上した。したがって、本発明の熱硬化性組成物を用いて重合した樹脂は車輌の窓、照明カバーなどの採光部品に適するのみならず、眼鏡レンズ、光ディスク、液晶セルなどの光学部品にも使用することが可能な有用樹脂である。

【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に示す。
なお、実施例中の部は重量部を示す。

実施例 1

2枚の5mm厚のガラス板の周辺にポリ塩化ビニル製のスペーサを入れ、クランプでしっかりと絞めつけたのち、この鉄型の中にエーキシリレンジイソシアネート188部、ヒドロキシエチルメタクリレート52部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)185部、ジブチルチングラウレート0.2部、ジクミルバーオキサイド1.0部およびジオクチルアシッドフォス

製)0.2部の混合物を注入し、重合用熱風炉の中で45℃から150℃まで24時間かけて昇温加熱重合を行ったのち、冷却し鉄型から離型して無色透明の樹脂板を得た。この板の吸水率は0.10重量%であった。また、この板の鉛筆硬度は2Hであった。また、この板の熱変形温度は118℃であった。

実施例 3～8

実施例1と同様にして、表-1に示す組成で樹脂板を作成した。この樹脂板の性能を表-1に示す。

比較例 1～3

実施例1と同様にして表-1の組成で樹脂板を作成した。得られた板の性能を表-1に示す。

フェート0.4部の混合液を注入し、重合用熱風炉の中で45℃から150℃まで24時間かけて昇温加熱重合を行ったのち、冷却し鉄型から離型して無色透明の樹脂板を得た。この板の吸水率(ISO R62B法すなわち試験片を23℃の蒸留水に24時間浸漬したのち、直ちに重量測定して、その增量を見る方法による)は0.08重量%であった。また、この板の鉛筆硬度(JIS K-5400法による)はHであった。また、この板の熱変形温度(ASTM D848法)は128℃であった。

実施例 2

5mm厚のガラス板と3mm厚の鋼板(SUS 304)の周辺にポリ塩化ビニル製のスペーサを入れ、クランプでしっかりと絞めつけたのち、この鉄型の中にエキサメチレンジイソシアネート188部、ヒドロキシエチルアクリレート70部、1,3,5-トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレート184部、ジブチルチングラウレート0.3部、ジクミルバーオキサイド2.0部および“ユニダイインDS-401”(内部離型剤、ダイキン工業株式会社

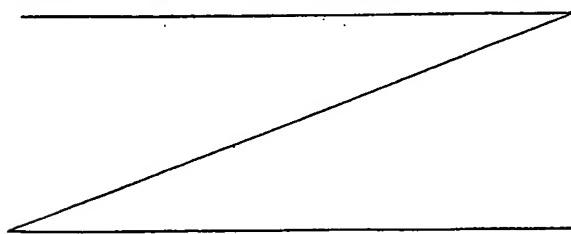


表-1

	ポリイソシアネート (モル)	ポリチオール (モル)	合オレフィンオールまたはチオール (モル)	外観	吸水率 (%)	熱変形温 度(℃)	鉛 筆 度
実施例1	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	ベンタエリスリトールテトラキス (3-メルカブトプロピオネート) (0.4)	ヒドロキシエチルメタクリレート (0.4)	無色透明	0.12	128	H
" 2	ヘキサメチレンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.47)	ヒドロキシエチルアクリレート (0.6)	無色透明	0.10	118	H
" 3	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.53)	3-フェノキシ-2-ヒドロキシ プロピルメタクリレート (0.4)	無色透明	0.08	140	H
" 4	イソホロンジイソシアネート (1.0)	1,3-キシリレンジチオール (0.80)	ビスフェノールAジグリシジルエー テルのメタクリル酸開環物 (0.2)	わずかに 黄色透明	0.15	108	H B
" 5	4,4'-ジシクロヘキシルメタン ジイソシアネート (1.0)	ジベンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカブトプロピオネート) (0.3)	ヒドロキシエチルメタクリレート (0.2)	無色透明	0.18	137	H
" 6	リジンイソシアネート-β-イソ シアネートエチルエステル (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.8)	ヒドロキシエチルメタクリレート (0.6)	無色透明	0.15	128	H
" 7	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	トリメチロールプロパントリス (3-メルカブトアセテート) (0.53)	メルカブトメチルスチレン (0.4)	わずかに 黄色透明	0.16	127	H
" 8	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.53)	ヒドロキシメチルスチレン (0.4)	無色透明	0.07	145	H
比較例1	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	ベンタエリスリトールテトラキス (3-メルカブトプロピオネート) (0.5)	——	無色透明	0.08	94	H
" 2	ヘキサメチレンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.87)	——	無色透明	0.10	68	H B
" 3	p-キシリレンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカブトプロピル) イソシアヌレート (0.87)	——	無色透明	0.08	113	H

〔発明の効果〕

本発明の樹脂は、実施例および比較例に明らか
なように、熱変形温度が100℃以上と高く、これ
は比較例に示す同一のポリイソシアネートとポリ
チオールを用いた樹脂と較べ、その熱変形温度が
大幅に改善された樹脂である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 若林忠